

煤制烯烃含盐废水近零排放技术的应用研究

王昌盛

盛虹炼化(连云港)有限公司, 江苏 连云港 222042

[摘要] 文章以煤化企业含盐废水处理视角为切入点, 首先介绍了近零排放含盐废水的流程, 其次结合原有工艺缺陷, 在详细说明蒸发结晶流程的基础上, 围绕盐种技术、压缩技术等全新工艺展开了研究, 最后简要概括了新系统的应用效果, 希望能给其他人以启发, 为煤化工等行业工作的顺利开展提供帮助。

[关键词] 近零排放; 含盐废水; 煤制烯烃

DOI: 10.33142/aem.v2i10.3097

中图分类号: X784

文献标识码: A

Application Research of Near-zero Discharge Technology for Coal to Olefin Saline Wastewater

WANG Changsheng

Shenghong Refining Chemical (Lianyungang) Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222042, China

Abstract: From the perspective of salt wastewater treatment in coal chemical enterprises, this paper first introduces the process of near zero discharge of salt wastewater. Then, combined with the defects of the original process, on the basis of detailed description of evaporation crystallization process, it researches on new processes such as salt technology and compression technology. Finally, it briefly summarizes the application effect of the new system, hoping to inspire others and provide help for the smooth development of coal chemical industry.

Keywords: near-zero emission; saline wastewater; coal to olefin

引言

近几年, 飞速发展的煤化工技术, 极大程度上满足了市场对低碳烯烃的需求, 供不应求的矛盾因此而得到了有效缓解, 但传统生产技术所存在缺陷同样不容忽视, 具体表现为耗水量极大。由于煤化企业普遍集聚在西北地区, 该地区虽然拥有丰富的煤炭资源, 水资源却十分有限, 如何最大程度减小煤化工给环境所带来影响, 现已成为社会各界关注的焦点, 对全新生产技术进行开发很有必要。

1 近零排放含盐废水流程介绍

1.1 膜处理

目前, 得到广泛运用的膜处理技术为超滤与反渗透相结合, 该技术强调利用反渗透膜元件对含盐废水进行处理, 但由于煤化工产生废水中碱度和硬度普遍较高, 在进行膜分离还有盐水浓缩时, 极易出现污堵情况, 如果没有及时清洗设备, 必然会导致处理效率下降^[1]。频繁清洗或是更换膜组件, 虽然能够解决上述问题, 却需要投入更多资金作为支撑, 这并不符合企业诉求。

1.2 蒸发结晶

虽然经过膜处理的大部分含盐废水都能够得到有效回用, 但再生废水和反渗透浓水的存在不能忽视, 且上述物质并不适合再次利用膜技术进行处理。反渗透的存在, 使原水得到浓缩, 由此而带来的问题, 便是浓水硬度值还有 COD 均高于规定数值, 并且不具备良好的可生化性, 结合浓盐废水特点对能够达到近零排放效果的技术进行创新, 将是未来一段时间的主要研究内容。

目前, 在一定范围内得到推广的技术, 主要是蒸发结晶, 该技术还可被细分为闪蒸结晶、多效蒸发等。实践结果表明, 利用蒸发结晶对含盐废水加以处理, 同样有亟待解决的问题存在, 主要表现为腐蚀以及结垢情况严重, 无法为装置提供稳定、长期且安全运行的条件。经对多方因素加以考虑后, 提出预处理、MVR 与结晶相结合的方案。其中, 预处理强调软化澄清以及调酸脱气, 前者的作用是对成垢离子浓度进行降低, 确保结垢倾向能够得到显著减少, 后者则通过设置脱气塔的方式, 保证料液不凝气、氧气和二氧化碳均可获得去除, 随着腐蚀倾向减少, 换热效率自然能够得到提高。MVR 的优势主要是利用较少电能对蒸汽潜热进行换取, 在提升能效的基础上, 减少耗水量。

2 近零排放含盐废水工艺研究

2.1 蒸发结晶典型流程

经膜处理单元的含盐废水, 由于出现明显压缩, 因此, 通常会有 20% 左右的浓盐水生成, 所生成浓盐水的特点, 主要是①具有较高 COD 含量, ②可生化性和预期相距较远, ③有大量成垢例子存在, 例如, 镁和钙。此时, 如果选择利用膜法对浓盐水进行二次压缩, 不仅需要耗费大量能源, 还会增加膜系统污堵的概率, 随着膜寿命大幅降低, 对膜组件进行更换的频率大幅增加, 生产成本自然居高不下; 另外, 如果结垢情况过于严重, 还有导致处理系统崩溃的可能。

利用蒸发结晶工艺对含盐废水进行处理, 可使水回收率以及浓缩倍率得到显著提高, 装置使用寿命也能够有所延长。第一步, 利用调节罐对经过处理的浓盐水进行汇集, 在均质处理后, 通过泵送的方式, 将浓盐水运送至进料罐, 由进料罐加入硫酸, 将浓盐水 pH 值调节到偏酸性, 消除废水中大多数碱度, 最大程度避免碳酸盐垢的出现。第二步, 将阻垢剂融入浓盐水, 解决蒸发器、换热器以及脱气塔结垢的问题, 进入换热器的浓盐水, 同蒸发结晶所形成蒸馏液发生热交换, 待浓盐水温度接近沸点后, 便可向脱气塔进行运输, 确保不凝气、氧气还有二氧化碳均能够得到去除。事实证明, 这样做可有效减小高温环境下氧的腐蚀性和不凝气所带来不利影响, 换热效率通常能够因此而得到保证。第三步, 浓盐水在经过升温脱气处理后, 送至蒸发器内部, 通过强制循环的方式, 达到浓缩的目的。随后, 对循环盐水和进料浓盐水做混合处理, 送向顶部分布器, 确保其能够在降膜管束表面均匀分布, 形成薄液膜后, 自上而下沿管壁流淌, 在此过程中, 利用蒸汽对壳程进行加热。第四步, 将降膜浓盐水运送到盐水槽, 经由循环泵向分离器进行输送, 而分离器的作用主要是对盐水和盐种进行分离, 确保盐种能够被尽数投用到蒸发器内部。这一过程所形成蒸汽, 往往夹带大量滴液, 而除雾器的作用, 主要是对滴液进行去除, 再将剩余蒸汽运送至压缩器内部, 作为保证后续流程顺利进行的动力。经过换热的蒸馏液, 其内部通常有少量有机杂质存在, 因此, 除特殊情况外, 还应当增加活性炭吸附等步骤, 通过去除有机物的方式, 使蒸馏液达到优质再生水的条件, 并得到再次利用。

由蒸发器所排出浓盐水, 通过进料罐被运送到循环泵出口, 在和循环浆料充分混合后进入结晶器, 结晶器的作用, 则是对混合料进行闪蒸, 在排出上部蒸汽的基础上, 将剩余部分打造成为能够外供的产品水。而位于结晶器底部的浓盐浆, 在经过脱水机处理后, 通常能够达到固液分离的效果, 与此同时, 结晶盐的含水率也能够下降到 18% 左右。

2.2 工艺特点分析

2.2.1 盐种技术

该技术将硫酸钙视为种子, 在蒸发器对浓盐水进行浓缩的同时, 析出种子, 并确保种子始终处于悬浮状态, 有效解决了硅/钙/镁盐分在换热管表面附着, 导致换热管结垢的问题。此外, 由于在蒸发浓缩过程中, 不断有盐种出现, 因此, 在进行煤化工生产时, 无需对晶种进行添加或是补充。

该技术实现近零排放目标的原理, 主要是通过对盐水槽液体排放量加以控制的方式, 确保料液得到最大程度浓缩, 在提高产品水回收率的基础上, 为蒸发器打造不结垢的理想环境, 使其具备长期、稳定以及高效运行的前提条件。现阶段, 该法已得到广泛运用, 其价值也已获得煤化工企业的认可。

2.2.2 压缩技术

利用蒸汽压缩机对二次蒸汽进行升压升温处理, 随后, 将蒸汽运送至蒸发器壳程, 通过循环利用的方式, 达到挖潜增效的最终目的。一般来说, 引入该技术后, 企业无需额外对蒸汽进行提供, 不仅蒸汽消耗大幅减少, 煤化工生产成本也可得到显著降低。如果以将外供蒸汽作为核心驱动力的系统为参照, 本文所讨论系统的优势, 主要是能够将热效率提高 30 倍, 另外, 该系统还对工艺流程进行了精简, 随着冷却水装置被省略, 其用量自然较之前更少^[2]。与此同时, 该系统还有结构紧凑和体积小的特点, 对其进行自动控制的难度, 通常较其他系统更低。

2.2.3 传热技术

由于特型管换热器/高效换热管被投入使用, 传热效率大幅提升, 设备体积和重量均有所减少, 随着能源得到节约, 煤化工生产需要投入的成本自然随之降低。通过实验可知, 该技术的优势还体现在以下方面: 其一, 自清洗特型管可降低换热表面结垢的速度, 设备使用寿命得到延长; 其二, 通过对液位差和浓盐水温度加以控制的方式, 从根本上解决了换热管内浓盐水沸腾的问题; 其三, 盐水流速始终处于预设范围, 避免出现由于流速过大, 导致压头难以发挥出应有作用, 进而使换热器污堵的情况。

2.2.4 蒸发技术

循环泵的作用主要是强制循环，液体分布器的作用则是增强液体分布均匀程度，对二者进行引入，可使换热单元浓盐水蒸发效率得到显著提升。

该技术的运行流程如下：首先，利用循环泵将浓缩液运送到顶部管箱，流经分布器的液体，其首次分布以及再次分布效果均会变得更加均匀，换热管表面存在大量干点的问题，通常能够因此而得到解决。其次，受重力作用影响，换热管内液体自上而下沿管壁流动，在被蒸发器壳程进行加热后，一部分液体汽化，而剩余部分将到达盐水箱。最后，经由循环泵将剩余液体向顶部管箱进行运输，并重复上文所提及蒸发过程。

事实证明，利用该技术对含盐废水进行处理，其优势可被归纳如下：一方面，压缩液体停留在蒸发器内的时间，避免由于有大量结垢物料存在，导致管壁结垢。另一方面，循环泵能够加大液体流速，这也对管壁结垢有抑制作用，即便温差较小，仍然能够做到沸腾传热。

3 实际应用效果探究

某煤化工企业含盐废水预处理单元主要处理煤气化、公用工程等装置高含盐、高悬浮物的污水；采用“二级破氰除氟+膜生物反应+反渗透+纳滤”工艺；净水回用，高浓盐水进蒸发处理；处理能力 4800m³/天。蒸发单元主要处理浓缩后的高浓盐水、脱硫废水等；采用“机械循环压缩降膜蒸发”工艺；净水回用，浓水进结晶处理；处理能力 1680m³/天。结晶单元主要处理蒸发后的超高浓盐水；采用“机械式循环再压缩(MVR)”工艺；净水回用，产出品盐固体外运；处理能力 360m³/天。

3.1 预处理单元工艺流程

对于含有较高浓度 F 和 CN 的气化废水，先采用双级破氰和双级除氟工艺。通过投加 H₂O₂ 和 CuSO₄ 使废水中的 CN 氧化成 CNO⁻，进而生成氨气和碳酸盐离子或碳酸氢根离子得到去除。废水中的 F⁻ 通过投加 NaOH、CaCl₂ 生成氟化钙沉淀去除。破氰除氟预处理后的出水与回用水浓水混合进入软化处理系统。为进一步去除废水中的总硬度及钡、锶等重金属离子，对进入软化处理系统的气化废水和回用水浓水，投加石灰、硫酸铁和 PAM，进行软化澄清处理后进入生化系统，为有效的去除废水中的 COD_{Cr}、BOD₅、SS、NH₃-N 等污染物，并给后续 RO/NF 装置创造良好条件，选用膜生物反应器(MBR) 作为 RO/NF 装置的前处理设施。

为有效去除废水中的盐分等污染物，采用二级 RO 工艺，一级 RO 产水进入二级 RO 系统，一级 RO 浓水进入 NF 系统；NF 产水回流至一级 RO 进水口，进行循环处理，NF 浓水经折点加氯后进入蒸发系统；二级 RO 产水进入最终产品水池，由泵提升至回用水池，二级 RO 浓水回流至一级 RO 进水口循环处理。

3.2 蒸发单元工艺流程

来自预处理单元的高含盐废水，进入到蒸发器进料罐中。通过螺旋加料器向进料罐中加入硫酸钠，提供充足的硫酸盐以保持硫酸钙的自然形成速度。为防止碳酸盐在蒸发器加热器、脱气塔、盐水结晶器内结垢，在蒸发器进料罐中加入硫酸调节 PH 值，维持 PH 值在 4-4.5 之间，在这区间，碳酸盐和碳酸氢盐被置换为二氧化碳，并输送至脱气塔放空。去除碳酸盐和碳酸氢盐减小在盐水蒸发器内碳酸盐结垢风险。酸性盐水用蒸发器进料泵送至第一预热器。

脱气塔内充装填料，进料水在经喷淋降落的同时与上升的蒸气接触，夹带的气体和蒸汽放空至大气。脱气塔用的蒸汽来自蒸发水罐或在启动时使用新鲜蒸汽。盐水汇集至脱气塔底部，靠重力流进入盐水蒸发器下部贮槽，在此与循环盐水混合。

循环泵将盐水从盐水蒸发器贮槽送至蒸发器加热室。当循环盐水进入到加热室前，经过一个盐水滤网，可去除较大的固体。在加热室中，盐水被分布器分为细小的盐水膜片被定向分布进入加热器管程。当细小的盐水膜片流至管程，盐水被管程外部蒸汽加热。蒸发后的蒸汽流至换热管中心与浓缩的盐水进入到蒸发器贮槽。蒸汽在蒸发器贮槽进行汽液分离，产生的二次蒸汽经除雾器床层去除蒸汽雾滴中的部分水分和夹带的固体颗粒，经蒸气压缩进行再压缩。

蒸气压缩机提高蒸气的饱和温度达到循环盐水的沸点之上。压缩后的蒸汽进入蒸发器加热器壳程，释放潜热，在管程壁的外部冷凝后，从加热器底部排至蒸发水罐，蒸发冷凝水经蒸发水泵送至第一预热器，用于预热进料浓盐水。

固体浓度在蒸发器中增加，换热管沉淀物开始结晶，为阻止管壁结垢形成新的结晶，提供硫酸钙盐种置换坚硬表面附着的结晶。新形成的钙盐更易在再循环盐种表面形成。控制盐水蒸发器内再循环盐水的悬浮固体(TSS)总浓度，送出废水的 TSS 浓度达到临界，低浓度 TSS 能够引起管程结垢，而高浓度 TSS 能够引起加热器管程和输送管道的堵塞。

盐水从循环管道送至结晶器系统进料缓冲罐。

为防止蒸发器、结晶器等的结垢，阻垢剂罐内的阻垢剂由阻垢剂泵加到蒸发器进料罐中。蒸发器内盐水份 pH 值降低，需要向蒸发器内补充碱液，来调整 pH 值。来自外界的消泡剂存放在消泡剂罐中，根据蒸发器内起泡情况，由消泡剂泵分别送至蒸发器进料罐和蒸发器。

3.3 结晶单元工艺流程

来自蒸发系统循环泵和旋液器的浓盐水，进入到结晶系统的进料缓冲罐，再由泵送到反应罐。来自蒸发系统碱泵的 30% 的液碱，被送到液碱计量槽，加入到反应罐中，由螺旋给料提升机加料口向反应罐内加入碳酸钠粉末；絮凝剂粉末加入到絮凝剂罐中，搅拌均匀后由泵送至絮凝剂高位槽中，加入到反应罐中。上清液自流到进料罐中，底部的物料由泵送到板框式压滤机中，压滤母液及洗涤水自流进入进料罐中待用，滤饼装车外运。进料罐中的浓盐水由泵送到结晶器中进行蒸发结晶处理。

结晶器下部的部料分别由循环泵送至加热器中，气液两项物料返回到结晶器中。加热器开车时需用新鲜蒸汽。加热器出来的冷凝水进入到蒸发水罐中，由蒸发水泵送出，一小部分返回到结晶器中做除沫器清洗水，另一部分送到蒸发系统的蒸发水罐中，做为浓盐水预热器的热源。

结晶器顶部出来的二次蒸汽进入到蒸汽压缩机系统，经过两级蒸汽压缩机压缩后，返回到加热器继续做热源。结晶器底部盐析退出来的晶浆由出盐泵送到旋液器中，上清液返回到循环泵入口。下层晶浆进入到稠厚器中，结过降温后，析出的结晶盐增加。晶浆自流进入到离心机中，离心母液由母液泵送至结晶器中；废盐进入到料仓中装车外运。

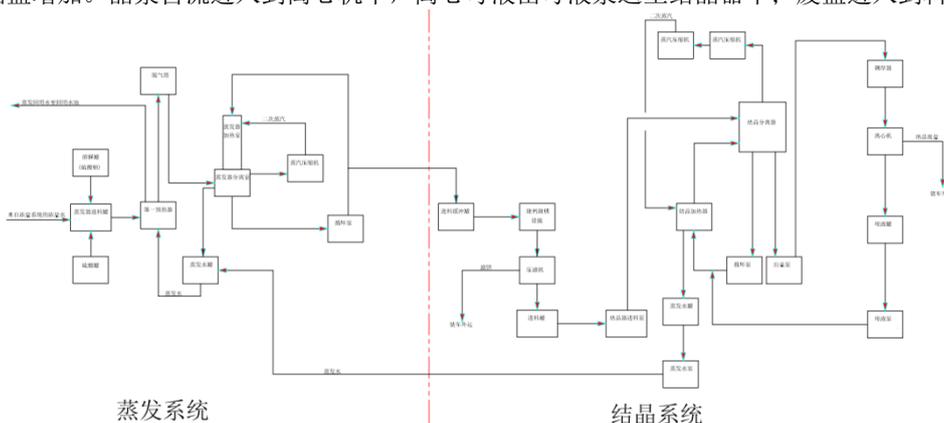


图 1 蒸发、结晶单元工艺流程图

装置投入运行至今，该系统处于正常运行状态，经过处理的废水，系统出水符合行业针对优质再生水所制定水质标准，水质也十分稳定。对装置进行拆检并清洗时，无严重结垢现象存在。蒸发、结晶单元水质如下：

表 1 蒸发处理水量

蒸发处理水量为 70 m³/h

PH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	氨氮	Ba	TDS	TSS
7~8	1300	146	17640	128	0.64	0	49900	20
锶	Fe	Mn	Al ³⁺	Zn	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F	NO ₃ ⁻
10	0	1.9	2	1.7	1203	28875	12	397
Br ⁻	B	SiO ₂	H ₂ S	HCO ₃ ²⁻	CO ²	CO ₃ ²⁻	温度	水量
17	17	57	0	27	0.46	0.16	25~35	70m ³ /h

注：表中没有给出范围的数值，是控制指标的上限。

表2 结晶处理水量

 结晶处理水量为 15 m³/h

PH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS	TSS
4.5	3110	685	88609	601	10437	135711	242265	10259
F	NO ₃ ⁻	Br ⁻	B	SiO ₂	温度	运行水量	设计水量	
56.4	1864	79	161	200	101.8	13.6m ³ /h	15m ³ /h	

注：表中没有给出范围的数值，是控制指标的上限。

表3 结晶单元产品水水质指标

名称	指标	名称	指标
pH	6.5~9	NH ₃ -N	≤5mg/L
CODCr	≤20mg/L	TDS	≤50mg/L

4 结论

由上文所叙述内容可知，在煤化工持续发展的当下，常规技术已无法确保经过处理的含盐废水达到排放标准，浓盐水蒸发结晶可使原有工艺所存在缺陷得到有弥补，不仅通过减少成垢倾向的方式，对装置使用寿命进行了延长，还将蒸汽利用率以及废水利用率提升到了全新高度，真正做到了花费最少时间与最低成本，基本上实现含盐废水近零排放目标。

[参考文献]

- [1]李成,魏江波,朱德汉,等. 浅析煤制烯烃污水生化系统常见问题及解决措施[J]. 神华科技,2019,17(6):82-87.
 [2]韩洪军,麻微微,吴艳君,等. 煤制烯烃废水处理与回用技术解析[J]. 环境工程,2017,35(2):24-27.

作者简介：王昌盛（1972.10-）男，毕业学校西北工业大学。